



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 101 41 722 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 101 41 722.5
㉑ Anmeldetag: 25. 8. 2001
㉒ Offenlegungstag: 6. 3. 2003

㉓ Int. Cl.⁷:
C 07 C 215/76
C 07 C 217/80
C 07 C 255/59
C 07 C 225/22
D 06 P 1/32
A 61 K 7/13
C 07 D 213/30
C 07 D 239/34
C 07 D 251/20
C 07 D 253/02
// C07C 255/00,
327/26, C07F 7/08

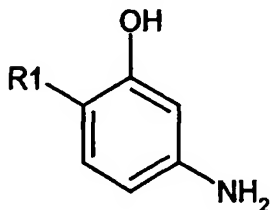
DE 101 41 722 A 1

㉔ Anmelder:
Wella AG, 64295 Darmstadt, DE

㉕ Erfinder:
Pasquier, Cécile, Dr., Marly, CH; Wyss, Patrick,
Neyruz, CH; Braun, Hans-Jürgen, Dr., Überstorf, CH

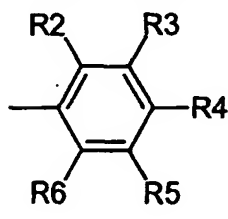
Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ㉖ 3-Aminophenol-Derivate enthaltende Oxidationshaarfärbemittel sowie neue 3-Aminophenol-Derivate
- ㉗ Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind Mittel zur Färbung von Keratinfasern auf der Basis einer Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination, welche dadurch gekennzeichnet sind, dass sie mindestens ein 3-Aminophenol-Derivat der Formel (I) oder dessen physiologisch verträgliches, wasserlösliches Salz enthalten,



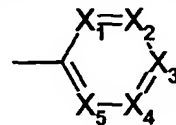
(I)

worin
R1 gelich einem Rest der Formel,



(II)

oder einem Rest der Formel



(III) ist;

sowie neue 3-Aminophenol-Derivate.

DE 101 41 722 A 1

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Mittel zur oxidativen Färbung von Keratinfasern, insbesondere menschlichen Haaren, auf der Basis einer Entwickler/Kupplersubstanz-Kombination, welche als Kupplersubstanz, in 6-Stellung substituierte 3-Aminophenol-Derivate enthalten, sowie neue in 6-Stellung substituierte 3-Aminophenol-Derivate.

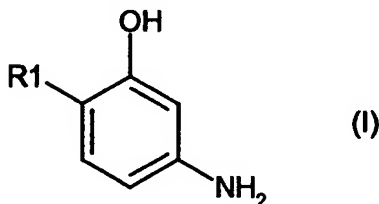
[0002] Auf dem Gebiet der Färbung von Keratinfasern, insbesondere der Haarfärbung, haben Oxidationsfarbstoffe eine wesentliche Bedeutung erlangt. Die Färbung entsteht hierbei durch Reaktion bestimmter Entwicklersubstanzen mit bestimmten Kupplersubstanzen in Gegenwart eines geeigneten Oxidationsmittels. Als Entwicklersubstanzen werden hierbei insbesondere 2,5-Diaminotoluol, 2,5-Diaminophenylethylalkohol, p-Aminophenol, 1,4-Diaminobenzol und 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-pyrazol eingesetzt, während als Kupplersubstanzen beispielsweise Resorcin, 2-Methylresorcin, 1-Naphthol, 3-Aminophenol, m-Phenylendiamin, 2-Amino-4-(2'-hydroxyethyl)amino-anisol, 1,3-Diamino-4-(2'-hydroxyethoxy)benzol und 2,4-Diamino-5-fluor-toluol zu nennen sind.

[0003] An Oxidationsfarbstoffe, die zur Färbung menschlicher Haare verwendet werden, werden neben der Färbung in der gewünschten Intensität zahlreiche zusätzliche Anforderungen gestellt. So müssen die Farbstoffe in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich sein und die erzielten Haarfärbungen eine gute Lichtechtheit, Dauerwelchtheit, Säureechtheit und Reibechtheit aufweisen. Auf jeden Fall aber müssen solche Färbungen ohne Einwirkung von Licht, Reibung und chemischen Mitteln über einen Zeitraum von mindestens 4 bis 6 Wochen stabil bleiben. Außerdem ist es erforderlich, dass durch Kombination geeigneter Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen eine breite Palette verschiedener Farbnuancen erzeugt werden kann.

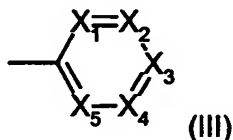
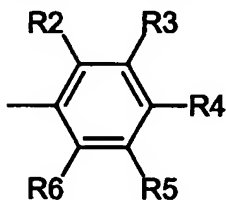
[0004] Obwohl bereits eine Vielzahl von Kupplersubstanzen bekannt, ist es mit den derzeit bekannten Färbemitteln nicht möglich, die an ein Färbemittel gestellten Anforderungen in jeder Hinsicht zu erfüllen. Es besteht daher weiterhin ein Bedürfnis nach neuen Kupplersubstanzen, welche die vorgenannten Anforderung in besonderem Masse erfüllen.

[0005] Es wurde nunmehr gefunden, dass bestimmte 3-Aminophenol-Derivate gemäß der allgemeinen Formel (I) die an Kupplersubstanzen gestellten Anforderungen in besonders hohem Masse erfüllen und mit bekannten Entwicklersubstanzen farbstarke, außerordentlich lichtechte und waschechte Farbnuancen ergeben.

[0006] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Mittel zur Färbung von Keratinfasern, wie zum Beispiel Wolle, Pelzen, Federn oder Haaren und insbesondere menschlichen Haaren, auf der Basis einer Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass es mindestens ein 3-Aminophenol-Derivat der Formel (I) oder dessen physiologisch verträgliche, wasserlösliche Salze enthält,



[0007] worin R1 gleich einem Rest der Formel (II) oder (III) ist;



wobei R2, R3, R4, R5 und R6 unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogenatom (F, Cl, Br, J), eine Cyanogruppe, eine Hydroxygruppe, eine C₁-C₄-Alkoxygruppe, eine Phenoxygruppe, eine C₁-C₄-Hydroxyalkoxygruppe, eine C₁-C₆-Alkylgruppe, eine Phenylgruppe, eine C₁-C₄-Alkylthioethergruppe, eine Mercaptogruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe, eine C₁-C₆-Alkylaminogruppe, eine Hydroxy(C₂-C₄)alkylaminogruppe, eine Di(C₁-C₄)alkylaminogruppe, eine Di(hydroxy(C₂-C₄)alkyl)-aminogruppe, eine (Dihydroxy(C₃-C₄)alkyl)-aminogruppe, eine (Hydroxy(C₂-C₄)alkyl)-C₁-C₄-alkylaminogruppe, eine Trifluormethangruppe, eine -C(O)H-Gruppe, eine -C(O)CH₃-Gruppe, eine -C(O)CF₃-Gruppe, eine -Si(CH₃)₃-Gruppe, eine (C₁-C₄)-Hydroxyalkylgruppe, eine (C₂-C₄)-Dihydroxyalkylgruppe, eine (C₁-C₄)-Aminoalkylgruppe, oder eine (C₁-C₄)-Cyanoalkylgruppe darstellen, oder zwei nebeneinanderliegende Reste R2 bis R6 eine -O-CH₂-O-Brücke bilden;

X₁, X₂, X₃, X₄ und X₅ unabhängig voneinander gleich Stickstoff oder einer C-R7-Gruppe, C-R8-Gruppe, C-R9-Gruppe, C-R10-Gruppe oder C-R11-Gruppe sind, unter der Bedingung, dass mindestens einer und höchstens drei der Reste X₁ bis X₅ Stickstoff bedeuten; und

R7, R8, R9, R10 und R11 unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogenatom (F, Cl, Br, J), eine Cyanogruppe, eine C₁-C₆-Alkylgruppe, eine (C₁-C₄)-Alkylthioethergruppe, eine Mercaptogruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe, eine (C₁-C₄)-Alkylaminogruppe, eine Di(C₁-C₄)alkylaminogruppe, eine Trifluormethangruppe, eine -C(O)H-Gruppe, eine -C(O)CH₃-Gruppe, eine -C(O)CF₃-Gruppe, eine -Si(CH₃)₃-Gruppe, eine -C(O)-NH₂-Gruppe, eine (C₁-C₄)-Hydroxyalkylgruppe oder eine (C₂-C₄)-Dihydroxyalkylgruppe darstellen.

[0008] Als Verbindungen der Formel (I) können beispielsweise genannt werden:

4-Amino-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-4'-methyl-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-3'-methyl-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-

Amino-2'-methyl-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-2',3'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-2',4'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-2',5'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-2',6'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-3',4'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-3',5'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-3',6'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-2',4',5'-trimethyl-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-2',4',6'-trimethyl-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-2',3',4'-trimethyl-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-2',3',5'-trimethyl-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-2',3',6'-trimethyl-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-4'-chlor-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-3'-chlor-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-2'-chlor-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-4'-fluor-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-3'-fluor-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-2'-fluor-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-4'-brom-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-3'-brom-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-2'-brom-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-3',5'-dichlor-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-3',5'-difluor-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-3'-brom-5'-methyl-1,1'-biphenyl-2-ol, 4-Amino-4'-(trifluormethyl)-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-3'-(trifluormethyl)-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-2'-(trifluormethyl)-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-4'-nitro-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-3'-nitro-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-2'-nitro-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-5'-methyl-3'-nitro[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-4'-methyl-3'-nitro[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-2'-methyl-3'-nitro-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-2'-nitro-4'-(trifluormethyl)[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-3'-nitro-5'-(trifluormethyl)[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-3'-nitro-4'-(trifluormethyl)[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-3'-nitro-2'-(trifluormethyl)[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-2'-hydroxy-[1,1'-biphenyl]-4-carbonitril, 4-Amino-2'-hydroxy-[1,1'-biphenyl]-3-carbonitril, 4-Amino-4'-methoxy-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-3'-methoxy-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-2'-methoxy-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-4'-ethoxy-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-3'-ethoxy-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-2'-ethoxy-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-3',4'-dimethoxy-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-3',5'-dimethoxy-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-2',3'-dimethoxy-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-2',4'-dimethoxy-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-2',5'-dimethoxy-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 5-Amino-2-(1,3-benzodioxol-5-yl)-phenol, 4-Amino-4'-methoxy-3'-methyl-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-4'-methoxy-2'-nitro-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-4'-methoxy-3'-nitro-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-4'-phenoxy-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-4'-methylthio-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-3'-methylthio-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-2'-methylthio-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-[1,1'-biphenyl]-2,4'-diol, 4-Amino-[1,1'-biphenyl]-2,3'-diol, 4-Amino-[1,1'-biphenyl]-2,2'-diol, 2,2',3'-Trihydroxy-4-amino-[1,1'-biphenyl], 2,2',4'-Trihydroxy-4-amino-[1,1'-biphenyl], 2,2',5'-Trihydroxy-4-amino-[1,1'-biphenyl], 2,2',6'-Trihydroxy-4-amino-[1,1'-biphenyl], 2,3',4'-Trihydroxy-4-amino-[1,1'-biphenyl], 2,3',5'-Trihydroxy-4-amino-[1,1'-biphenyl], 4-Amino-2'-methyl-[1,1'-biphenyl]-2,4'-diol, 2',4-Diamino-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 3',4-Diamino-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4,4'-Diamino-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4,4'-Diamino-[1,1'-biphenyl]-2,2'-diol, 3',4-Diamino-[1,1'-biphenyl]-2,2'-diol, 3',4-Diamino-[1,1'-biphenyl]-2,4'-ol, 3',4-Diamino-[1,1'-biphenyl]-2,5'-ol, 3',4-Diamino-[1,1'-biphenyl]-2,6'-ol, 2',3',4-Triamino-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 2',4,4'-Triamino-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 2',4,5'-Triamino-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 2',4,6'-Triamino-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 3',4,4'-Triamino-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 3',4,5'-Triamino-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 1-(4'-Amino-2'-hydroxy-1,1'-biphenyl-4-yl)ethanon, 4-Amino-1,1':3',1"-terphenyl-2-ol, 4-Amino-1,1':4',1"-terphenyl-2-ol, 4-amino-4'-(aminomethyl)-1,1'-biphenyl-2-ol, 4-amino-3'-(aminomethyl)-1,1'-biphenyl-2-ol, 4-amino-2'-(aminomethyl)-1,1'-biphenyl-2-ol, (4'-amino-2'-hydroxy-1,1'-biphenyl-4-yl)acetonitril, (4'-amino-2'-hydroxy-1,1'-biphenyl-3-yl)acetonitril, (4'-amino-2'-hydroxy-1,1'-biphenyl-2-yl)acetonitril, 5-Amino-2-(4-pyridinyl)-phenol, 5-Amino-2-(3-pyridinyl)-phenol, 5-Amino-2-(2-pyridinyl)-phenol, 5-Amino-2-(3-methyl-2-pyridinyl)-phenol, 5-Amino-2-(4-methyl-2-pyridinyl)-phenol, 5-Amino-2-(5-methyl-2-pyridinyl)-phenol, 5-Amino-2-(6-methyl-2-pyridinyl)-phenol, 5-Amino-2-(3-chlor-2-pyridinyl)-phenol, 5-Amino-2-(4-chlor-2-pyridinyl)-phenol, 5-Amino-2-(5-chlor-2-pyridinyl)-phenol, 5-Amino-2-(6-chlor-2-pyridinyl)-phenol, 5-Amino-2-(3-fluor-2-pyridinyl)-phenol, 5-Amino-2-(4-fluor-2-pyridinyl)-phenol, 5-Amino-2-(5-fluor-2-pyridinyl)-phenol, 5-Amino-2-(6-fluor-2-pyridinyl)-phenol, 5-Amino-2-(3-trifluormethyl-2-pyridinyl)-phenol, 5-Amino-2-(4-trifluormethyl-2-pyridinyl)-phenol, 5-Amino-2-(5-trifluormethyl-2-pyridinyl)-phenol, 5-Amino-2-(6-trifluormethyl-2-pyridinyl)-phenol, 5-Amino-2-(3-nitro-2-pyridinyl)-phenol, 5-Amino-2-(4-nitro-2-pyridinyl)-phenol, 5-Amino-2-(5-nitro-2-pyridinyl)-phenol, 5-Amino-2-(6-nitro-2-pyridinyl)-phenol, 5-Amino-2-(2-methyl-3-pyridinyl)-phenol, 5-Amino-2-(4-methyl-3-pyridinyl)-phenol, 5-Amino-2-(5-methyl-3-pyridinyl)-phenol, 5-Amino-2-(6-methyl-3-pyridinyl)-phenol, 5-Amino-2-(2-chlor-3-pyridinyl)-phenol, 5-Amino-2-(4-chlor-3-pyridinyl)-phenol, 5-Amino-2-(5-chlor-3-pyridinyl)-phenol, 5-Amino-2-(6-chlor-3-pyridinyl)-phenol, 5-Amino-2-(2-brom-3-pyridinyl)-phenol, 5-Amino-2-(4-brom-3-pyridinyl)-phenol, 5-Amino-2-(5-brom-3-pyridinyl)-phenol, 5-Amino-2-(6-brom-3-pyridinyl)-phenol, 5-Amino-2-(2-nitro-3-pyridinyl)-phenol, 5-Amino-2-(4-nitro-3-pyridinyl)-phenol, 5-Amino-2-(5-nitro-3-pyridinyl)-phenol, 5-Amino-2-(6-nitro-3-pyridinyl)-phenol, 5-Amino-2-(5-pyrimidinyl)-phenol und 5-Amino-2-(4-pyrimidinyl)-phenol sowie deren physiologisch verträglichen wasserlöslichen Salze.

[0009] Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in denen:

(i) R1 gleich einem Rest der Formel (II) mit R2 und R6 gleich Wasserstoff ist oder (ii) R1 gleich einem Rest der Formel (III) mit X1 und X5 gleich C-R7 und C-R11 ist, wobei R7 und R11 gleich Wasserstoff sind.

[0010] Besonders bevorzugt sind die folgenden Verbindungen der Formel (I): 4-Amino-3'-methyl-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-4'-methyl-3'-nitro[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-[1,1'-biphenyl]-2,4'-diol, 5-Amino-2-(3-pyridinyl)-phenol und 5-Amino-2-(5-pyrimidinyl)-phenol sowie deren physiologisch verträglichen wasserlöslichen Salze.

[0011] Die Verbindungen der Formel (I) können sowohl als freie Basen als auch in Form ihrer physiologisch verträglichen Salze mit anorganischen oder organischen Säuren, wie zum Beispiel Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Essigsäure, Propionsäure, Milchsäure oder Zitronensäure, eingesetzt werden.

[0012] Die 3-Aminophenol-Derivate der Formel (I) sind in dem erfindungsgemäßen Färbemittel in einer Gesamtmenge von etwa 0,005 bis 20 Gewichtsprozent enthalten, wobei eine Menge von etwa 0,01 bis 5 Gewichtsprozent und insbesondere 0,1 bis 2,5 Gewichtsprozent bevorzugt ist.

[0013] Als Entwicklungssubstanzen kommen vorzugsweise 1,4-Diamino-benzol (p-Phenylendiamin), 1,4-Diamino-2-methyl-benzol (p-Toluylendiamin), 1,4-Diamino-2,6-dimethyl-benzol, 1,4-Diamino-3,5-diethyl-benzol, 1,4-Diamino-2,5-dimethyl-benzol, 1,4-Diamino-2,3-dimethyl-benzol, 2-Chlor-1,4-diaminobenzol, 1,4-Diamino-2-(thiophen-2-yl)benzol, 1,4-Diamino-2-(thiophen-3-yl)benzol, 1,4-Diamino-2-(pyridin-3-yl)benzol, 2,5-Diaminobiphenyl, 1,4-Diamino-2-methoxymethyl-benzol, 1,4-Diamino-2-aminomethyl-benzol, 1,4-Diamino-2-hydroxymethyl-benzol, 1,4-Diamino-2-(2-hydroxyethoxy)-benzol, 2-(2-(Acetylamino)ethoxy)-1,4-diamino-benzol, 4-Phenylamino-anilin, 4-Dimethy-

lamino-anilin, 4-Diethylamino-anilin, 4-Dipropylamino-anilin, 4-[Ethyl(2-hydroxyethyl)-amino]-anilin, 4-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 4-[Di(2-hydroxyethyl)-amino]-2-methyl-anilin, 4-[(2-Methoxyethyl)amino]-anilin, 4-[(3-Hydroxypropyl)amino]-anilin, 4-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-anilin, 1,4-Diamino-2-(1-hydroxyethyl)-benzol, 1,4-Diamino-2-(2-hydroxyethyl)-benzol, 1,4-Diamino-2-(1-methylethyl)-benzol, 1,3-Bis[(4-aminophenyl)(2-hydroxyethyl)amino]-2-propanol, 1,4-Bis[(4-Aminophenyl)amino]-butan, 1,8-Bis(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoctan, 4-Amino-phenol, 4-Amino-3-methyl-phenol, 4-Amino-3-(hydroxymethyl)-phenol, 4-Amino-3-fluorphenol, 4-Methylamino-phenol, 4-Amino-2-(aminomethyl)-phenol, 4-Amino-2-(hydroxymethyl)-phenol, 4-Amino-2-fluor-phenol, 4-Amino-2-[(2-hydroxyethyl)-amino]methyl-phenol, 4-Amino-2-methyl-phenol, 4-Amino-2-(methoxymethyl)-phenol, 4-Amino-2-(2-hydroxyethyl)-phenol, 5-Amino-salicylsäure, 2,5-Diamino-pyridin, 2,4,5,6-Tetraamino-pyrimidin, 2,5,6-Triamino-4-(1H)-pyrimidin, 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(1-methylethyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-[(4-methylphenyl)methyl]-1H-pyrazol, 1-[(4-Chlorphenyl)methyl]-4,5-diamino-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-methyl-1H-pyrazol, 2-Amino-phenol, 2-Amino-6-methyl-phenol, 2-Amino-5-methyl-phenol und 1,2,4-Trihydroxy-benzol in Betracht.

[0014] Weiterhin kann das erfindungsgemäße Färbemittel zusätzlich zu den Verbindungen der Formel (I) noch weitere bekannte Kupplersubstanzen, beispielsweise N-(3-Dimethylamino-phenyl)-harnstoff, 2,6-Diamino-pyridin, 2-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-anisol, 2,4-Diamino-1-fluor-5-methylbenzol, 2,4-Diamino-1-methoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-ethoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-5-methyl-benzol, 2,4-D1[(2-hydroxyethyl)amino]-1,5-dimethoxy-benzol, 2,3-Diamino-6-methoxy-pyridin, 3-Amino-6-methoxy-2-(methylamino)-pyridin, 2,6-Diamino-3,5-dimethoxy-pyridin, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-pyridin, 1,3-Diamino-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-benzol, 1,3-Diamino-4-(2,3-dihydroxypropoxy)-benzol, 1,3-Diamino-4-(3-hydroxypropoxy)-benzol, 1,3-Diamino-4-(2-methoxyethoxy)-benzol, 2,4-Diamino-1, 5-di(2-hydroxyethoxy)-benzol, 1-(2-Aminoethoxy)-2,4-diamino-benzol, 2-Amino-1-(2-hydroxyethoxy)-4-methylamino-benzol, 2,4-Diaminophenoxy-essigsäure, 3-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 4-Amino-2-di[(2-hydroxyethyl)amino]-1-ethoxy-benzol, 5-Methyl-2-(1-methylethyl)-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-anilin, 3-[(2-Aminoethyl)amino]-anilin, 1,3-Di(2,4-diaminophenoxy)-propan, Di(2,4-diaminophenoxy)-methan, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxy-benzol, 2,6-Bis(2-hydroxyethyl)amino-toluol, 4-Hydroxyindol, 3-Dimethylaminophenol, 3-Diethylamino-phenol, 5-Amino-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-fluor-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-ethoxy-2-methyl-phenol, 3-Amino-2,4-dichlor-phenol, 5-Amino-2,4-dichlor-phenol, 3-Amino-2-methyl-phenol, 3-Amino-2-chlor-6-methyl-phenol, 3-Amino-phenol, 2-[(3-Hydroxyphenyl)amino]-acetamid, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4-methoxy-2-methyl-phenol, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-phenol, 3-[(2-Methoxyethyl)amino]-phenol, 5-Amino-2-ethyl-phenol, 5-Amino-2-methoxy-phenol, 2-(4-Amino-2-hydroxyphenoxy)-ethanol, 5-[(3-Hydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-phenol, 2-Amino-3-hydroxy-pyridin, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 5-Amino-4-chlor-2-methyl-phenol, 1-Naphthol, 2-Methyl-1-naphthol, 1,5-Dihydroxynaphthalin, 1,7-Dihydroxy-naphthalin, 2,3-Dihydroxy-naphthalin, 2,7-Dihydroxy-naphthalin, 2-Methyl-1-naphthol-acetat, 1,3-Dihydroxybenzol, 1-Chlor-2,4-dihydroxy-benzol, 2-Chlor-1,3-dihydroxy-benzol, 1,2-Dichlor-3,5-dihydroxy-4-methyl-benzol, 1,5-Dichlor-2,4-dihydroxybenzol, 1,3-Dihydroxy-2-methyl-benzol, 3,4-Methylenedioxy-phenol, 3,4-Methylenedioxy-anilin, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-1,3-benzodioxol, 6-Brom-1-hydroxy-3,4-methylenedioxy-benzol, 3,4-Diamino-benzoesäure, 3,4-Dihydro-6-hydroxy-1,4(2H)-benzoxazin, 6-Amino-3,4-dihydro-1,4(2H)-benzoxazin, 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon, 5,6-Dihydroxy-indol, 5,6-Dihydroxy-indolin, 5-Hydroxy-indol, 6-Hydroxy-indol, 7-Hydroxy-indol und 2,3-Indolindion, enthalten.

[0015] Die Kupplersubstanzen und Entwicklersubstanzen können in dem erfindungsgemäßen Färbemittel jeweils einzeln oder im Gemisch miteinander enthalten sein, wobei die Gesamtmenge an Kupplersubstanzen und Entwicklersubstanzen in dem erfindungsgemäßen Färbemittel (bezogen auf die Gesamtmenge des Färbemittels) jeweils etwa 0,005 bis 20 Gewichtsprozent, vorzugsweise etwa 0,01 bis 5 Gewichtsprozent und insbesondere 0,1 bis 2,5 Gewichtsprozent, beträgt.

[0016] Die Gesamtmenge der in dem hier beschriebenen Färbemittel enthaltenen Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination beträgt vorzugsweise etwa 0,01 bis 20 Gewichtsprozent, wobei eine Menge von etwa 0,02 bis 10 Gewichtsprozent und insbesondere 0,2 bis 6 Gewichtsprozent besonders bevorzugt ist. Die Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen werden im allgemeinen in etwa äquimolaren Mengen eingesetzt; es ist jedoch nicht nachteilig, wenn die Entwicklersubstanzen diesbezüglich in einem gewissen Überschuß oder Unterschluß vorhanden sind.

[0017] Weiterhin kann das erfindungsgemäße Färbemittel zusätzlich andere Farbkomponenten, wie zum Beispiel 6-Amino-2-methylphenol und 2-Amino-5-methylphenol, sowie ferner übliche synthetische oder natürliche direktziehende Farbstoffe, beispielsweise Pflanzenfarbstoffe oder synthetische direktziehende Farbstoffe aus der Gruppe der sauren oder basischen Farbstoffe, der Triphenylmethanfarbstoffe, der aromatischen Nitrofarbstoffe, der Azofarbstoffe und der Dispersionsfarbstoffe, enthalten. Die erfindungsgemäßen Färbemittel können diese Farbkomponenten in einer Menge von etwa 0,1 bis 4 Gewichtsprozent enthalten.

[0018] Selbstverständlich können die zusätzlichen Kupplersubstanzen sowie die Entwicklersubstanzen und die anderen Farbkomponenten, sofern es Basen sind, auch in Form der physiologisch verträglichen Salze mit organischen oder anorganischen Säuren, wie beispielsweise Salzsäure oder Schwefelsäure, beziehungsweise – sofern sie aromatische OH-Gruppen besitzen – in Form der Salze mit Basen, zum Beispiel als Alkaliphenolate, eingesetzt werden.

[0019] Darüber hinaus können in den Färbemitteln, falls diese zur Färbung von Haaren verwendet werden sollen, noch weitere übliche kosmetische Zusätze, beispielsweise Antioxidantien wie Ascorbinsäure, Thioglykolsäure oder Natriumsulfid, sowie Parfümöle, Komplexbildner, Netzmittel, Emulgatoren, Verdicker und Pflegestoffe enthalten sein.

[0020] Die Zubereitungsform des erfindungsgemäßen Färbemittels kann beispielsweise eine Lösung, insbesondere eine wässrige oder wässrig-alkoholische Lösung sein. Die besonders bevorzugten Zubereitungsformen sind jedoch eine Creme, ein Gel oder eine Emulsion. Ihre Zusammensetzung stellt eine Mischung der Farbstoffkomponenten mit den für solche Zubereitungen üblichen Zusätzen dar.

[0021] Übliche Zusätze in Lösungen, Cremes, Emulsionen oder Gelen sind zum Beispiel Lösungsmittel wie Wasser,

niedere aliphatische Alkohole, beispielsweise Ethanol, Propanol oder Isopropanol, Glycerin oder Glykole wie 1,2-Propylenglykol, weiterhin Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen der anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionogenen oberflächenaktiven Substanzen wie zum Beispiel Fettalkoholsulfate, oxethylierte Fettalkoholsulfate, Alkylsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, Alkyltrimethylammoniumsalze, Alkylbetaine, oxethylierte Fettalkohole, oxethylierte Nonylphenole, Fettsäurealkanolamide und oxethylierte Fettsäureester ferner Verdicker wie höhere Fettalkohole, Stärke, Cellulosederivate, Petrolatum, Paraffinöl und Fettsäuren, sowie außerdem Pflegestoffe wie kationische Harze, Lanolinderivate, Cholesterin, Pantothenensäure und Betain. Die erwähnten Bestandteile werden in den für solche Zwecke üblichen Mengen verwendet, zum Beispiel die Netzmittel und Emulgatoren in Konzentrationen von etwa 0,5 bis 30 Gewichtsprozent, die Verdicker in einer Menge von etwa 0,1 bis 30 Gewichtsprozent und die Pflegestoffe in einer Konzentration von etwa 0,1 bis 5 Gewichtsprozent.

[0022] Je nach Zusammensetzung kann das erfindungsgemäße Färbemittel schwach sauer, neutral oder alkalisch reagieren. Insbesondere weist es einen pH-Wert von 6,5 bis 11,5 auf, wobei die basische Einstellung vorzugsweise mit Ammoniak erfolgt. Es können aber auch Aminosäuren und/oder organische Amine, zum Beispiel Monoethanolamin und Triethanolamin, sowie anorganische Basen, wie zum Beispiel Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid Verwendung finden. Für eine pH-Einstellung im sauren Bereich kommen anorganische oder organische Säuren, zum Beispiel Phosphorsäure, Essigsäure, Zitronensäure oder Weinsäure, in Betracht.

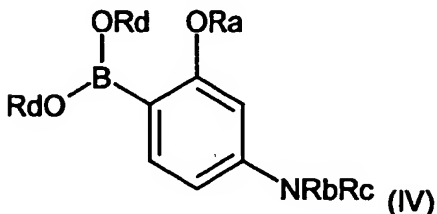
[0023] Für die Anwendung zur oxidativen Färbung von Haaren vermischt man das vorstehend beschriebene Färbemittel unmittelbar vor dem Gebrauch mit einem Oxidationsmittel und trägt eine für die Haarfärbbehandlung ausreichende Menge, je nach Haarfülle, im allgemeinen etwa 60 bis 200 Gramm, dieses Gemisches auf das Haar auf.

[0024] Als Oxidationsmittel zur Entwicklung der Haarfärbung kommen hauptsächlich Wasserstoffperoxid oder dessen Additionsverbindungen an Harnstoff, Melamin, Natriumborat oder Natriumcarbonat in Form einer 3- bis 12prozentigen, vorzugsweise 6prozentigen, wässrigen Lösung, aber auch Luftsauerstoff in Betracht. Wird eine 6prozentige Wasserstoffperoxid-Lösung als Oxidationsmittel verwendet, so beträgt das Gewichtsverhältnis zwischen Haarfärbemittel und Oxidationsmittel 5 : 1 bis 1 : 2, vorzugsweise jedoch 1 : 1. Größere Mengen an Oxidationsmittel werden vor allem bei höheren Farbstoffkonzentrationen im Haarfärbemittel, oder wenn gleichzeitig eine stärkere Bleichung des Haares beabsichtigt ist, verwendet. Man läßt das Gemisch bei 15 bis 50 Grad Celsius etwa 10 bis 45 Minuten lang, vorzugsweise 30 Minuten lang, auf das Haar einwirken, spült sodann das Haar mit Wasser aus und trocknet es. Gegebenenfalls wird im Anschluß an diese Spülung mit einem Shampoo gewaschen und eventuell mit einer schwachen organischen Säure, wie zum Beispiel Zitronensäure oder Weinsäure, nachgespült. Anschließend wird das Haar getrocknet.

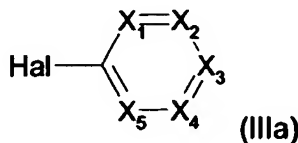
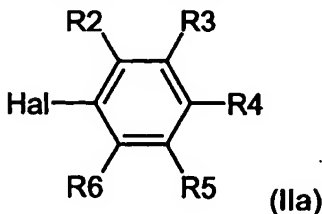
[0025] Das erfindungsgemäße Färbemittel mit einem Gehalt an 3-Aminophenol-Derivaten der Formel (I) als Kuppler-substanz ermöglicht Färbungen mit ausgezeichneter Farbechtheit, insbesondere was die Lichtechtheit, Waschechtheit und Reibechtheit anbetrifft. Hinsichtlich der färberischen Eigenschaften bietet das erfindungsgemäße Färbemittel je nach Art und Zusammensetzung der Farbkomponenten eine breite Palette verschiedener Farbnuancen, welche sich von blonden über braune, purpurne, violette bis hin zu blauen und schwarzen Farbtönen erstreckt. Hierbei zeichnen sich die Farbtöne durch ihre besondere Farbintensität aus. Die sehr guten färberischen Eigenschaften des Färbemittels gemäß der vorliegenden Anmeldung zeigen sich weiterhin darin, dass dieses Mittel insbesondere auch eine Anfärbung von ergrauten, chemisch nicht vorgeschädigten Haaren problemlos und mit guter Deckkraft ermöglicht.

[0026] Die Herstellung der erfindungsgemäßen Aminophenol-Derivate der Formel (I) kann unter Verwendung von literaturbekannten Syntheseverfahren erfolgen, beispielsweise

a) durch eine Tetrakis(triphenylphosfin)palladium (0) katalysierte Kupplung eines geeignet substituierten 3-Aminophenol-borsäurederivates der Formel (IV)

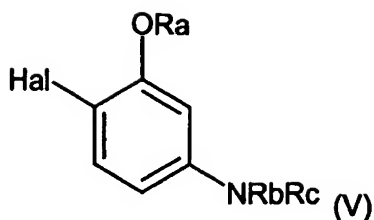


mit einer halogensubstituierten Verbindung der Formel (IIa) beziehungsweise (IIIa)

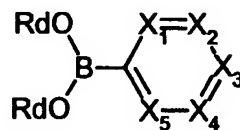
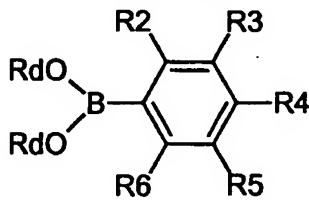


und anschließende Abspaltung der für die Kupplungsreaktion erforderlichen Schutzgruppen, oder

b) durch eine Tetrakis(triphenylphosfin)palladium (0) katalysierte Kupplung eines halogensubstituierten 3-Aminophenol-Derivates der Formel (V)



mit einem Borsäurederivat der Formel (IIb) beziehungsweise (IIIb)



und anschließende Abspaltung der für die Kupplungsreaktion erforderlichen Schutzgruppen; wobei die in den Formeln (IIa), (IIb), (IIIa), (IIIb), (IV), und (V) verwendeten Restgruppen die folgende Bedeutung haben:

Ra steht für eine Schutzgruppe, wie sie zum Beispiel in dem Kapitel "Protective Groups" in Organic Synthesis, Kapitel 3, Wiley Interscience, 1991 beschrieben wird;

Rb und Rc stehen unabhängig voneinander für Wasserstoff oder eine Schutzgruppe, wie sie zum Beispiel in dem Kapitel "Protective Groups" in Organic Synthesis, Kapitel 7, Wiley Interscience, 1991 beschrieben wird; Rd ist gleich Wasserstoff oder die beiden Rd-Reste bilden gemeinsam mit der O-B-O-Gruppe einen unsubstituierten oder substituierten fünfgliedrigen oder sechsgliedrigen cycloaliphatischen Ring;

Hal ist gleich F, Cl, Br oder J; und

R2, R3, R4, R5 und R6 sowie X1, X2, X3, X4 und X5 haben die in der Formel (II) beziehungsweise (III) angegebene Bedeutung.

[0027] Die 3-Aminophenol-Derivate der Formel (I) sind gut in Wasser löslich und ermöglichen Färbungen mit ausgezeichneter Farbtintensität und Farbechtheit, insbesondere was die Lichtechtheit, Waschechtheit und Reibeechtheit anbetrifft. Sie weisen weiterhin eine ausgezeichnete Lagerstabilität, insbesondere als Bestandteil der vorgenannten Oxidationsfärbemittel, auf.

[0028] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind neue 3-Aminophenol-Derivate der vorstehenden Formel (I), oder deren physiologisch verträglichen wasserlösliche Salze, mit der Bedingung, dass (i) R1 kein 2-Pyridylrest ist und (ii) R1 kein 2-Hydroxy-4-amino-phenylrest ist.

[0029] Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf zu beschränken.

Beispiele

Beispiel 1 bis 45

Synthese von 3-Aminophenol-Derivaten der allgemeinen Formel (I)

A. Synthese von 3-Ethoxymethoxy-phenylamin

[0030] Zu einer Lösung von 20,0 g (183,3 mmol) 3-Aminophenol in 450 ml getrocknetem Acetonitril gibt man bei 0°C portionsweise 12 g (274,9 mmol) einer Natriumhydrid-Dispersion (55% in Öl). Das Gemisch wird anschließend 3 Stunden lang bei 0°C gerührt. Dann gibt man tropfenweise eine Lösung von 25 g (210,8 mmol) Chlormethylethylether in 30 ml Acetonitril hinzu und rührt das Gemisch über Nacht bei Raum Temperatur. Anschließend wird das Reaktionsgemisch filtriert und der Filtrationsrückstand mit wenig Aceton gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden eingeeengt. Es werden 32,3 g 3-Ethoxymethoxy-phenylamin erhalten. Das erhaltene Rohprodukt wird ohne weitere Reinigung in der nächsten Stufe eingesetzt.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO): δ = 6,89 (t, 1H, H5); 6,24 (s, 1H, H2); 6,22 (d, 1H); 6,16 (d, 1H); 5,14 (s; 2H, NH2); 5,11 (s, 2H, OCH2); 3,75 (q, 2H, CH2); 1,13 (t, 3H, CH3).

B. Synthese von N-(3-Ethoxymethoxy-phenyl)-carbaminsäure-tert.butylester

[0031] 30 g (180 mmol) 3-Ethoxymethoxy-phenylamin aus Stufe A und 44,4 g (203 mol) Di-tert-butyl-dicarbonat werden in einer Mischung von 140 ml 2N Natriumhydroxid und 200 ml Dichlormethan gelöst und 24 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die organische Phase abgetrennt, mit einer gesättigten wässrigen Kochsalz-

lösung bis zu einem neutralem pH-Wert gewaschen, über MgSO_4 getrocknet, filtriert und eingeeengt. Das erhaltene Rohprodukt wird an Kieselgel mit Hexan/Essigsäureethylester (8 : 1) gereinigt.

[0032] Es werden 18 g (42% der Theorie, bezogen auf die eingesetzte Menge an 3-Aminophenol) N-(3-Ethoxymethoxy-phenyl)-carbaminsäure-tert.butylester als gelbes Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO): δ = 9,33 (s, 1H, NH); 7,20 (s, 1H, H₂); 7,14 (t, J = 8,0, 1H, H₅); 7,05 (d, J = 8,0, 1H, H₃); 6,63 (d, J = 8,0, 1H, H₆); 5,17 (s, 2H, OCH₂); 3,64 (q, J = 7,1, 2H, CH₂); 1,49 (s, 9H, t-butyl); 1,13 (t, J = 7,1, 3H, CH₃).

CHN-Analyse

($\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{NO}_4$)

berechnet:

C 62,90%; H 7,92%; N 5,24%;

gefunden:

C 62,60% ; H 8,04%; N 4,97%.

C. Synthese von N-(4-Brom-3-ethoxymethoxy-phenyl)-carbaminsäure-tert.butylester

[0033] 13,9 g (52 mmol) N-(3-Ethoxymethoxy-phenyl)-carbaminsäure-tert.butylester aus Stufe B und 10,2 g (57,2 mmol) N-Bromsuccinimid werden unter Stickstoff in 400 ml 1,2-Dimethoxyethan gelöst und 3 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung auf 1000 ml Eis/Wasser gegossen und mit Essigsäureethylester extrahiert. Die organische Phase wird mit einer gesättigten wässrigen Kochsalz-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und nach Filtration eingeeengt. Das erhaltene Rohprodukt wird an Kieselgel mit Hexan/Essigsäureethylester (4 : 1) gereinigt.

[0034] Es werden 14,4 g (76% der Theorie) N-(4-Brom-3-ethoxymethoxyphenyl)-carbaminsäure-tert.butylester als Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO): δ = 9,50 (s, 1H, NH); 7,45 (d, J = 2,0, 1H, H₂); 7,43 (d, J = 8,6, 1H, H₅); 7,04 (dd, J = 2,0, J = 8,6, 1H, H₆); 5,24 (s, 2H, OCH₂); 3,70 (q, J = 7,1, 2H, CH₂); 1,48 (s, 9H, t-butyl); 1,16 (t, J = 7,1, 3H, CH₃).

CHN-Analyse

($\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{BrNO}_4$)

berechnet:

C 48,57%; H 5,82%; N 4,05%;

gefunden:

C 47,82% ; H 5,87%; N 3,77%.

D. Synthese von [4-(5,5-Dimethyl-[1,3,2]dioxaborinan-2-yl)-3-ethoxymethoxy-phenyl]-carbaminsäure tert.butylester

[0035] 10 g (28,8 mmol) N-(4-Brom-3-ethoxymethoxy-phenyl)-carbaminsäure-tert.butylester aus Stufe C und 13 g (57,6 mmol) 5,5,5',5'-Tetramethyl-2,2'-Bi-[1,3,2-dioxaborinan] werden unter Argon in 260 ml Dioxan gelöst. Anschließend werden 2,11 g (2,88 mmol) [1,1'-Bis(diphenylphosphino)-ferrocen]dichlor-Palladium(II) und 8,48 g (86,4 mmol) Kaliumacetat zugegeben und die Reaktionsmischung 7 Stunden lang auf 80°C erwärmt. Dann wird die Reaktionsmischung in 1,6 l Eis/Wasser gegossen und mit Essigsäureethylester extrahiert. Die organische Phase wird mit einer gesättigten wässrigen Kochsalz-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und nach Filtration eingeeengt. Das erhaltene Rohprodukt wird an Kieselgel mit Hexan/Essigsäureethylester (2 : 1) gereinigt.

[0036] Es werden 5,84 g (54% der Theorie) [4-(5,5-Dimethyl-[1,3,2]dioxaborinan-2-yl)-3-ethoxymethoxy-phenyl]-carbaminsäure-tert.butylester erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO): δ = 9,40 (s, 1H, NH); 7,41 (d, J = 8,1, 1H, H₅); 7,21 (s, 1H, H₂); 7,07 (d, J = 8,1, 1H, H₆); 5,09 (s, 2H, OCH₂); 3,69 (s, 4H, BOCH₂); 3,66 (q, J = 7,1, 2H, CH₂); 1,48 (s, 9H, t-butyl); 1,18 (t, 3H, CH₃); 0,95 (s, 6H, CH₃).

E. Synthese der 3-Aminophenole der Formel (I)

[0037] 0,23 g (0,6 mmol) [4-(5,5-Dimethyl-[1,3,2]dioxaborinan-2-yl)-3-ethoxymethoxy-phenyl]-carbaminsäure-tert.butylester aus Stufe D und 0,78 mmol des entsprechenden Bromderivates werden unter Argon in 4 ml 1,2-Dimethoxyethan gelöst. Anschließend werden 0,07 g (0,06 mmol) Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium und 0,8 ml 2N Kaliumcarbonat-Lösung zugegeben und die Reaktionsmischung auf 80°C erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung in 15 ml Essigsäureethylester gegossen, die organische Phase mit einer 1N Natriumhydroxid-Lösung extrahiert und sodann mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit Hexan/Essigsäureethylester gereinigt.

[0038] Das so erhaltene Produkt wird in 2 ml Ethanol gelöst und mit 1 ml einer 2,9molaren ethanolischen Salzsäurelösung oder mit einer 4molaren Salzsäure in Dioxan versetzt. Die Reaktionsmischung wird anschließend auf 55°C erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion wird der Niederschlag abfiltriert, mit Ethanol (oder Dioxan) gewaschen und sodann getrocknet.

1. 4-Amino-[1,1'-biphenyl]-2-ol-hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: Brombenzol

Ausbeute: 0,041 g (31% der Theorie)

ESI-MS: 186 [M+H]⁺ (100).

2. 4-Amino-4'-methyl-[1,1'-biphenyl]-2-ol-hydrochlorid

5

Verwendetes Bromderivat: 4-Bromtoluol

Ausbeute: 0,026 g (18% der Theorie)

ESI-MS: 200 [M+H]⁺ (100).

3. 4-Amino-3'-methyl-[1,1'-biphenyl]-2-ol-hydrochlorid

10

Verwendetes Bromderivat: 3-Bromtoluol

Ausbeute: 0,048 g (28% der Theorie)

ESI-MS: 200 [M+H]⁺ (100).

15 ¹H-NMR (300 MHz, DMSO): δ = 10,15 (s, 1H, OH); 7,31 (s, 1H, H2'); 7,29 (m, 3H); 7,13 (d, J = 8,1, 1H, H6'); 7,00 (d, J = 1,7, 1H, H3); 6,83 (dd, J = 1,7, J = 8,1, 1H, H5); 3,60 (s, br, 3H, NH3⁺); 2,35 (s, 3H, CH₃).

4. 4-Amino-2',3'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2-ol-hydrochlorid

20 Verwendetes Bromderivat: 3-Brom-o-xylol

Ausbeute: 0,046 g (32% der Theorie)

ESI-MS: 214 [M+H]⁺ (100).

5. 4-Amino-2',5'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2-ol-hydrochlorid

25

Verwendetes Bromderivat: 2-Brom-p-xylol

Ausbeute: 0,046 g (32% der Theorie)

ESI-MS: 214 [M+H]⁺ (100).

6. 4-Amino-2',4'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2-ol-hydrochlorid

30

Verwendetes Bromderivat: 6-Brom-m-xylol

Ausbeute: 0,033 g (17% der Theorie)

ESI-MS: 214 [M+H]⁺ (100).

35

7. 4-Amino-3',4'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2-ol-hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 4-Brom-o-xylol

Ausbeute: 0,048 g (32% der Theorie)

40 ESI-MS: 214 [M+H]⁺ (100).

8. 4-Amino-3',5'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2-ol-hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 5-Brom-m-xylol

45 Ausbeute: 0,021 g (13% der Theorie)

ESI-MS: 214 [M+H]⁺ (100).

9. 4-Amino-2',4',5'-trimethyl-[1,1'-biphenyl]-2-ol-hydrochlorid

50 Verwendetes Bromderivat: 5-Brom-1,2,4-trimethylbenzol

Ausbeute: 0,023 g (14% der Theorie)

ESI-MS: 228 [M+H]⁺ (100).

10. 4-Amino-4'-chlor-[1,1'-biphenyl]-2-ol-hydrochlorid

55

Verwendetes Bromderivat: 1-Brom-4-chlor-benzol

Ausbeute: 0,016 g (10% der Theorie)

ESI-MS: 220 [M+H]⁺ (100).

11. 4-Amino-3'-chlor-[1,1'-biphenyl]-2-ol-hydrochlorid

60

Verwendetes Bromderivat: 1-Brom-3-chlor-benzol

Ausbeute: 0,036 g (23% der Theorie)

ESI-MS: 220 [M+H]⁺ (100).

65

12. 4-Amino-2'-chlor-[1,1'-biphenyl]-2-ol-hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 1-Brom-2-chlor-benzol

Ausbeute: 0,018 g (12% der Theorie)
ESI-MS: 220 [M+H]⁺ (100).

13. 4-Amino-3',5'-dichlor-[1,1'-biphenyl]-2-ol-hydrochlorid

5

Verwendetes Bromderivat: 1-Brom-3,5-dichlor-benzol
Ausbeute: 0,074 g (40% der Theorie)
ESI-MS: 254 [M+H]⁺ (100).

14. 4-Amino-4'-fluor-[1,1'-biphenyl]-2-ol-hydrochlorid

10

Verwendetes Bromderivat: 1-Brom-4-fluor-benzol
Ausbeute: 0,047 g (33% der Theorie)
ESI-MS: 204 [M+H]⁺ (100).

15. 4-Amino-3',5'-difluor-[1,1'-biphenyl]-2-ol-hydrochlorid

15

Verwendetes Bromderivat: 1-Brom-4-fluor-benzol
Ausbeute: 0,024 g (16% der Theorie)
ESI-MS: 220 [M+H]⁺ (100).

20

16. 4-Amino-3'-brom-5'-methyl-1,1'-biphenyl-2-ol-hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 3,5-Dibrom-toluol
Ausbeute: 0,022 g (12% der Theorie)
ESI-MS: 278 [M]⁺ (100).

25

17. 4-Amino-4'-(trifluormethyl)-[1,1'-biphenyl]-2-ol-hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 1-Brom-4-(trifluormethyl)-benzol
Ausbeute: 0,017 g (10% der Theorie)
ESI-MS: 254 [M+H]⁺ (100).

30

18. 4-Amino-3'-(trifluormethyl)-[1,1'-biphenyl]-2-ol-hydrochlorid

35

Verwendetes Bromderivat: 1-Brom-4-(trifluormethyl)-benzol
Ausbeute: 0,017 g (10% der Theorie)
ESI-MS: 254 [M+H]⁺ (100).

19. 4-Amino-3'-nitro-[1,1'-biphenyl]-2-ol-hydrochlorid

40

Verwendetes Bromderivat: 1-Brom-3-nitro-benzol
Ausbeute: 0,029 g (18% der Theorie)
ESI-MS: 253 [M+Na]⁺ (100)

¹H-NMR (300 MHz, DMSO): δ = 10,40 (s, br, 1H, OH); 8,16 (d, J = 8,0, 1H, H_{4'}); 8,00 (d, J = 8,0, 1H, H_{6'}); 7,72 (dd, J = 8,0, J = 8,0, 1H, H_{5'}); 7,43 (d, J = 8,2, 1H, H₆); 6,92 (s, 1H, H₃); 6,78 (d, J = 8,2, 1H, H₅); 3,46 (s, br, 3H, NH₃⁺).

45

20. 4-Amino-4'-methyl-3'-nitro[1,1'-biphenyl]-2-ol-hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 4-Brom-2-nitrotoluol
Ausbeute: 0,082 g (49% der Theorie)
ESI-MS: 267 [M+Na]⁺ (100)

50

¹H-NMR (300 MHz, DMSO): δ = 10,39 (s, br, 1H, OH); 8,16 (d, J = 1,7, 1H, H_{2'}); 7,81 (dd, J = 1,7, J = 8,0, 1H, H_{6'}); 7,54 (d, J = 8,0, 1H, H_{5'}); 7,41 (d, J = 8,2, 1H, H₆); 6,98 (d, J = 1,8, 1H, H₃); 6,82 (dd, J = 1,8, J = 8,1, 1H, H₅); 3,46 (s, br, 3H, NH₃⁺); 2,54 (s, 3H, CH₃).

55

CHN-Analyse:

(C₁₃H₁₃N₂O₃HCl)

berechnet:

C 55,62%; H 4,67%; N 9,98%; Cl 12,63%;

gefunden:

C 55,10%; H 4,60%; N 9,50%; Cl 12,20%.

60

21. 4-Amino-2'-nitro-4'-(trifluormethyl)[1,1'-biphenyl]-2-ol-hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 1-Brom-2-nitro-4-(trifluormethyl)-benzol
Ausbeute: 0,057 g (28% der Theorie)
ESI-MS: 297 [M+H]⁺ (100).

65

22. 4'-Amino-2'-hydroxy-[1,1'-biphenyl]-3-carbonitril-hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 3-Brom-benzonitril

Ausbeute: 0,036 g (24% der Theorie)

5 ESI-MS: 233 [M+Na]⁺ (100).

23. 4-Amino-4'-methoxy-[1,1'-biphenyl]-2-ol-hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 1-Brom-4-methoxy-benzol

10 Ausbeute: 0,021 g (14% der Theorie)

ESI-MS: 216 [M+H]⁺ (100).

24. 4-Amino-3'-methoxy-[1,1'-biphenyl]-2-ol-hydrochlorid

15 Verwendetes Bromderivat: 1-Brom-3-methoxy-benzol

Ausbeute: 0,01 g (7% der Theorie)

ESI-MS: 216 [M+H]⁺ (100).

25. 4-Amino-2'-methoxy-[1,1'-biphenyl]-2-ol-hydrochlorid

20

Verwendetes Bromderivat: 1-Brom-2-methoxy-benzol

Ausbeute: 0,058 g (36% der Theorie)

ESI-MS: 214 [M-H]⁺ (100).

25

26. 4-Amino-4'-ethoxy-[1,1'-biphenyl]-2-ol-hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 1-Brom-4-ethoxy-benzol

Ausbeute: 0,020 g (13% der Theorie)

ESI-MS: 230 [M+H]⁺ (100).

30

27. 4-Amino-2',4'-dimethoxy-[1,1'-biphenyl]-2-ol-hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 1-Brom-2,4-dimethoxy-benzol

Ausbeute: 0,050 g (30% der Theorie)

35 ESI-MS: 268 [M+Na]⁺ (100).

28. 4-Amino-2',5'-dimethoxy-[1,1'-biphenyl]-2-ol-hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 2-Brom-1,4-dimethoxy-benzol

40 Ausbeute: 0,061 g (36% der Theorie)

ESI-MS: 268 [M+Na]⁺ (100).

29. 5-Amino-2-(1,3-benzodioxol-5-yl)-phenol-hydrochlorid

45 Verwendetes Bromderivat: 5-Brom-1,3-benzodioxol

Ausbeute: 0,030 g (19% der Theorie)

ESI-MS: 230 [M+H]⁺ (100)¹H-NMR (300 MHz, DMSO): δ = 10,10 (s, br, 1H, OH); 7,28 (d, J = 8,2, 1H, H3); 7,09 (s, 1H, H4'); 6,96 (m, 2H, H6' und H7'); 6,91 (s, 1H, H6); 6,77 (d, J = 8,2, 1H, H4); 6,04 (s, 2H, CH₂O); 3,50 (s, br, 3H, NH₃⁺).

50

30. 4-Amino-4'-methoxy-2'-methyl-[1,1'-biphenyl]-2-ol-hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 1-Brom-4-methoxy-2-methyl-benzol

Ausbeute: 0,016 g (10% der Theorie)

55 ESI-MS: 230 [M+H]⁺ (100).

31. 4-Amino-4'-phenoxy-[1,1'-biphenyl]-2-ol-hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 1-Brom-4-phenoxy-benzol

60 Ausbeute: 0,024 g (13% der Theorie)

ESI-MS: 276 [M-H]⁺ (100).

32. 4-Amino-[1,1'-biphenyl]-2,4'-diol-hydrochlorid

65 Verwendetes Bromderivat: 4-Brom-phenol

Ausbeute: 0,033 g (23% der Theorie)

ESI-MS: 200 [M-H]⁺ (100).

33. 4-Amino-2'-methyl-[1,1'-biphenyl]-2,4'-diol-hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 4-Brom-3-methyl-phenol

Ausbeute: 0,012 g (8% der Theorie)

ESI-MS: 216 [M+H]⁺ (100).

5

34. 3',4'-Diamino-[1,1'-biphenyl]-2-ol-hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 3-Bromanilin

Ausbeute: 0,032 g (23% der Theorie)

ESI-MS: 199 [M-H]⁺ (100).

10

35. 1-(4'-Amino-2'-hydroxy-1,1'-biphenyl-4-yl)ethanon-hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 4-Bromacetophenon

Ausbeute: 0,016 g (10% der Theorie)

ESI-MS: 250 [M+Na]⁺ (100).

15

36. 4-Amino-1,1':3',1''-terphenyl-2-ol-hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 3-Brom-1,1'-biphenyl

Ausbeute: 0,050 g (28% der Theorie)

ESI-MS: 260 [M-H]⁺ (100).

20

37. 5-Amino-2-(3-pyridinyl)-phenol-hydrochlorid

25

Verwendetes Bromderivat: 3-Brom-pyridin

Ausbeute: 0,067 g (50% der Theorie)

ESI-MS: 187 [M+H]⁺ (100)

¹H-NMR (300 MHz, DMSO): δ = 10,88 (s, br, 1H, OH); 9,09 (s, 1H, H2'); 8,81 (d, J = 5, 5, 1H, H4'); 8,76 (d, J = 8,2, 1H, H6'); 8,09 (dd, J = 5,5, J = 8,2, 1H, H5'); 7,54 (d, J = 8,3, 1H, H3); 7,02 (d, J = 1,7, 1H, H6); 6,84 (dd, J = 1,7, J = 8,3, 1H, H4); 4,2 (s, br, 3H, NH3⁺).

30

38. 5-Amino-2-(2-pyridinyl)-phenol-hydrochlorid

35

Verwendetes Bromderivat: 2-Brom-pyridin

Ausbeute: 0,038 g (28% der Theorie)

ESI-MS: 187 [M+H]⁺ (100).

39. 5-Amino-2-(3-methyl-2-pyridinyl)-phenol-hydrochlorid

40

Verwendetes Bromderivat: 2-Brom-3-methyl-pyridin

Ausbeute: 0,039 g (27% der Theorie)

ESI-MS: 201 [M+H]⁺ (100).

45

40. 5-Amino-2-(4-methyl-2-pyridinyl)-phenol-hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 2-Brom-4-methyl-pyridin

Ausbeute: 0,057 g (39% der Theorie)

ESI-MS: 201 [M+H]⁺ (100).

50

41. 5-Amino-2-(5-methyl-2-pyridinyl)-phenol-hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 2-Brom-5-methyl-pyridin

Ausbeute: 0,051 g (35% der Theorie)

ESI-MS: 201 [M+H]⁺ (100).

55

42. 5-Amino-2-(6-methyl-2-pyridinyl)-phenol-hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 2-Brom-6-methyl-pyridin

Ausbeute: 0,056 g (39% der Theorie)

ESI-MS: 201 [M+H]⁺ (100).

60

43. 5-Amino-2-(5-nitro-2-pyridinyl)-phenol-hydrochlorid

65

Verwendetes Bromderivat: 2-Brom-5-nitro-pyridin

Ausbeute: 0,060 g (37% der Theorie)

ESI-MS: 230 [M-H]⁺ (100).

44. 5-Amino-2-(5-bromo-3-pyridinyl)-phenol-hydrochlorid

Verwendetes Bromderivat: 3,5-Dibrom-pyridin

Ausbeute: 0,047 g (26% der Theorie)

5 ESI-MS: 265 [M]⁺ (100)

¹H-NMR (300 MHz, DMSO): δ = 10,54 (s, br, 1H, OH); 8,75 (s, 1H, H2'); 8,67 (s, 1H, H6'); 8,24 (s, 1H, H4'); 7,45 (d, J = 8,2, 1H, H3); 6,97 (s, 1H, H6); 6,82 (d, J = 8,2, 1H, H4).

45. 5-Amino-2-(5-pyrimidinyl)-phenol-hydrochlorid

10

Verwendetes Bromderivat: 5-Brom-pyrimidin

Ausbeute: 0,067 g (50% der Theorie)

ESI-MS: 188 [M+H]⁺ (100)

15 ¹H-NMR (300 MHz, DMSO): δ = 10,74 (s, br, 1H, OH); 9,14 (s, 1H, H2'); 9,00 (s, 2H, H4' und H6'); 7,52 (d, J = 8,1, 1H, H3); 7,10 (d, J = 1,6, 1H, H6); 6,93 (dd, J = 1,6, J = 8,1, 1H, H4); 3,76 (s, br, 3H, NH3⁺).

Beispiele 46 bis 90

Haarfärbemittel

20

[0039] Es werden Haarfärbelösungen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

1,25 mmol Substanz der Formel (I) gemäß Tabelle 1

1,25 mmol Entwicklersubstanz gemäß Tabelle 1

10,0 g Laurylethersulfat (28prozentige wässrige Lösung)

25 9,0 g Ammoniak (22prozentige wässrige Lösung)

7,8 g Ethanol

0,3 g Ascorbinsäure

0,3 g Ethylendiaminotetraessigsäure-Dinatriumsalz-Hydrat

ad 100,0 g Wasser, vollentsalzt

30 **[0040]** 10 g der vorstehenden Färbelösung werden unmittelbar vor der Anwendung mit 10 g einer 6prozentigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Anschließend wird das Gemisch auf gebleichte Haare aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40°C wird das Haar mit Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen und getrocknet. Die resultierenden Färbungen sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 1

Beispiel Nr.	Kuppler- substanz der Formel (I)	Entwicklersubstanz			
		I.	II.	III.	IV.
		2,5-Diamino- toluol- sulfat	2,5-Diamino- phenyl- ethanol- sulfat	4,5-Diamino- 1-(2'-hydroxy- ethyl)- pyrazol-sulfat	4-Amino- 3-methyl- phenol
46.	gemäß Beispiel 1	violett	violett	purpur	hell-rosa
47.	gemäß Beispiel 2	violett	violett	purpur	hell-rosa
48.	gemäß Beispiel 3	dunkel- violett	dunkelviolett	purpur	hell-rosa
49.	gemäß Beispiel 4	aschblond	aschblond	hellrot	beige
50.	gemäß Beispiel 5	hell- grauviolett	hell- grauviolett	hellrot	beige
51.	gemäß Beispiel 6	violett	violett	hellrot	beige
52.	gemäß Beispiel 7	violett	violett	hellrot	hell-rosa
53.	gemäß Beispiel 8	violett	violett	purpur	hell-rosa
54.	gemäß Beispiel 9	grau	grau	hellrot	beige
55.	gemäß Beispiel 10	violett	violett	purpur	hell-rosa

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

56.	gemäß Beispiel 11	violett	violett	purpur	hell-rosa
57.	gemäß Beispiel 12	grauviolett	grauviolett	purpur	beige
58.	gemäß Beispiel 13	graublau	graublau	hellrot	beige
59.	gemäß Beispiel 14	violett	violett	hellrot	beige
60.	gemäß Beispiel 15	blauviolett	blauviolett	himbeerrot	hell-rosa
61.	gemäß Beispiel 16	hell-violett	hell-violett	hell-rot	beige
62.	gemäß Beispiel 17	hell- grauviolett	hell- grauviolett	hellrot	beige
63.	gemäß Beispiel 18	blau- stichiges violett	blau- stichiges violett	himbeerrot	hell-rosa
64.	gemäß Beispiel 19	dunkelblau- stichiges violett	dunkelblau- stichiges violett	himbeerrot	hell-rosa
65.	gemäß Beispiel 20	dunkelblau- stichiges violett	dunkelblau- stichiges violett	himbeerrot	hell-rosa
66.	gemäß Beispiel 21	aschblond	aschblond	hellrot	beige

67.	gemäß Beispiel 22	blau- stichiges violett	blau- stichiges violett	himbeerrot	hell-rosa
68.	gemäß Beispiel 23	violett	violett	hellrot	beige
69.	gemäß Beispiel 24	dunkel- violett	dunkel-violett	purpur	hell-rosa
70.	gemäß Beispiel 25	violett	violett	hellrot	beige
71.	gemäß Beispiel 26	hellviolett	hellviolett	hellrot	beige
72.	gemäß Beispiel 27	hell- grauviolett	hell- grauviolett	hellrot	beige
73.	gemäß Beispiel 28	aschblond	aschblond	hellrot	beige
74.	gemäß Beispiel 29	violett	violett	purpur	hellrosa
75.	gemäß Beispiel 30	hellviolett	hellviolett	hellrot	beige
76.	gemäß Beispiel 31	hellviolett	hellviolett	hellrot	beige
77.	gemäß Beispiel 32	dunkel- violett	dunkel-violett	purpur	hell-rosa
78.	gemäß Beispiel 33	hellviolett	hellviolett	hellrot	beige

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

5	79.	gemäß Beispiel 34	dunkel- violett	dunkel-violett	purpur	hell-rosa
10	80.	gemäß Beispiel 35	hellblau- stichiges violett	hellblau- stichiges violett	hell- himbeerrot	hell-rosa
15	81.	gemäß Beispiel 36	hell-violett	hell-violett	hellrot	beige
20	82.	gemäß Beispiel 37	dunkelblau	dunkelblau	himbeerrot	hell-rosa
25	83.	gemäß Beispiel 38	aschblond	aschblond	hellrot	beige
30	84.	gemäß Beispiel 39	aschblond	aschblond	hellrot	beige
35	85.	gemäß Beispiel 40	aschblond	aschblond	hellrot	beige
40	86.	gemäß Beispiel 41	grau	grau	hellrot	beige
45	87.	gemäß Beispiel 42	grau	grau	hellrot	beige
50	88.	gemäß Beispiel 43	hell-blond	hell-blond	hellrot	gelb
	89.	gemäß Beispiel 44	dunkelblau	dunkelblau	himbeerrot	hell-rosa
	90.	gemäß Beispiel 45	dunkelblau	dunkelblau	himbeerrot	hell-rosa

55

Beispiel 91 bis 114

Haarfärbemittel

- 60 [0041] Es werden Haarfärbelösungen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:
 X g 3-Aminophenol-Derivat der Formel (I) (Kupplersubstanz K1 bis K4 gemäß Tabelle 4)
 U g Entwicklersubstanz E8 bis E15 gemäß Tabelle 2
 Y g Kupplersubstanz K12 bis K36 gemäß Tabelle 4
 10,0 g Laurylathersulfat (28prozentige wässrige Lösung)
 65 9,0 g Ammoniak (22prozentige wässrige Lösung)
 7,8 g Ethanol
 0,3 g Ascorbinsäure
 0,3 g Ethylendiaminotetraessigsäure-Dinatriumsalz-Hydrat

ad 100,0 g Wasser, vollentsalzt

[0042] 30 g der vorstehenden Färbelösung werden unmittelbar vor der Anwendung mit 30 g einer 6prozentigen wässrigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Anschließend wird das Gemisch auf gebleichte Haare aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40°C wird das Haar mit Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen und getrocknet. Die Färbeargebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

5

Tabelle 2

Entwicklersubstanzen	
E8	1,4-Diaminobenzol
E9	2,5-Diamino-phenylethanol-sulfat
E10	3-Methyl-4-amino-phenol
E11	4-Amino-2-aminomethyl-phenol-dihydrochlorid
E13	N,N-Bis(2'-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin-sulfat
E14	4,5-Diamino-1-(2'-hydroxyethyl)-pyrazol-sulfat
E15	2,5-Diaminotoluol-sulfat

10

15

20

25

Tabelle 3

Direktziehende Farbstoffe	
D2	6-Chlor-2-ethylamino-4-nitro-phenol
D3	2-Amino-6-chlor-4-nitro-phenol

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 4

Kupplersubstanzen	
5	K1 4-Amino-3'-methyl-[1,1'-biphenyl]-2-ol
	K2 4-Amino-4'-methyl-3'-nitro[1,1'-biphenyl]-2-ol
10	K3 5-Amino-2-(3-pyridinyl)-phenol
	K4 5-Amino-2-(5-pyrimidinyl)-phenol
15	K12 2-Amino-4-(2'-hydroxyethyl)amino-anisol-sulfat
	K13 1,3-Diamino-4-(2'-hydroxyethoxy)benzol-sulfat
20	K14 2,4-Diamino-5-fluor-toluol-sulfat
	K18 N-(3-Dimethylamino)phenylharnstoff
25	K19 1,3-Bis(2,4-diaminophenoxy)propan-tetrahydrochlorid
	K21 3-Amino-phenol
	K22 5-Amino-2-methyl-phenol
30	K23 3-Amino-2-chlor-6-methyl-phenol
	K24 5-Amino-4-fluor-2-methyl-phenol-sulfat
35	K25 1-Naphthol
	K31 1,3-Dihydroxy-benzol
	K32 2-Methyl-1,3-dihydroxy-benzol
40	K33 1-Chlor-2,4-dihydroxy-benzol
	K34 4-(2'-Hydroxyethyl)amino-1,2-methylenedioxybenzol-
45	hydrochlorid
	K36 2-Amino-5-methyl-phenol

50

55

60

65

Tabelle 5

Haarfärbemittel

Beispiel Nr.	91	92	93	94	95	96
Farbstoffe	(Farbstoffmenge in Gramm)					
K1	0,10	0,12	0,05	0,07	0,10	0,12
E8	0,30					
E9					0,25	0,20
E10						0,10
E15		0,25	0,30	0,25		
K12			0,05			
K13				0,05		
K21	0,05					
K22		0,05				
K23			0,05	0,10	0,10	0,10
K25					0,10	
K31	0,20			0,15	0,10	0,10
K32		0,20		0,10		
K33			0,20			
K36						0,10
Färbeergebnis	blond	blond	blond	blond	blond	blond

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 5 (Fortsetzung)

Beispiel Nr.	97	98	99	100	101	102
Farbstoffe	(Farbstoffmenge in Gramm)					
K2	0,10	0,12	0,05	0,07	0,10	0,12
E8	0,30					
E9					0,25	0,20
E10						0,10
E15		0,25	0,30	0,25		
K12			0,05			
K13				0,05		
K21	0,05					
K22		0,05				
K23			0,05	0,10	0,10	0,10
K25					0,10	
K31	0,20			0,15	0,10	0,10
K32		0,20		0,10		
K33			0,20			
K36						0,10
Färbeergebnis	blond	blond	blond	blond	blond	blond

DE 101 41 722 A 1

Tabelle 5 (Fortsetzung)

Beispiel Nr.	103	104	105	106	107	108
Farbstoffe	(Farbstoffmenge in Gramm)					
K3	0,10	0,12	0,05	0,07	0,10	0,12
E8	0,30					
E9					0,25	0,20
E10						0,10
E15		0,25	0,30	0,25		
K12			0,05			
K13				0,05		
K21	0,05					
K22		0,05				
K23			0,05	0,10	0,10	0,10
K25					0,10	
K31	0,20			0,15	0,10	0,10
K32		0,20		0,10		
K33			0,20			
K36						0,10
Färbeergebnis	blond	blond	blond	blond	blond	blond

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 5 (Fortsetzung)

Beispiel Nr.	109	110	111	112	113	114
Farbstoffe	(Farbstoffmenge in Gramm)					
K4	0,10	0,12	0,05	0,07	0,10	0,12
E8	0,30					
E9					0,25	0,20
E10						0,10
E15		0,25	0,30	0,25		
K12			0,05			
K13				0,05		
K21	0,05					
K22		0,05				
K23			0,05	0,10	0,10	0,10
K25					0,10	
K31	0,20			0,15	0,10	0,10
K32		0,20		0,10		
K33			0,20			
K36						0,10
Färbeergebnis	blond	blond	blond	blond	blond	blond

Beispiele 115 bis 138

Haarfärbemittel

[0043] Es werden Haarfärbelösungen der folgenden Zusammensetzung hergestellt:
 X g 3-Aminophenol-Derivat der Formel (I) (Kupplersubstanz K1 bis K4 gemäss Tabelle 4)

U g Entwicklersubstanz E8 bis E15 gemäß Tabelle 2

Y g Kupplersubstanz K11 bis K36 gemäß Tabelle 4

Z g direktziehende Farbstoffe D2 und/oder D3 gemäß Tabelle 3

10,0 g Laurylthersulfat (28prozentige wässrige Lösung)

9,0 g Ammoniak (22prozentige wässrige Lösung)

7,8 g Ethanol

0,3 g Ascorbinsäure

0,3 g Ethylendiaminotetraessigsäure-Dinatriumsalz-Hydrat

ad 100,0 g Wasser, vollentsalzt

[0044] 30 g der vorstehenden Färbecreme werden unmittelbar vor der Anwendung mit 30 g einer 6prozentigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Anschliessend wird das Gemisch auf das Haar aufgetragen. Nach einer Einwirkzeit von 30 Minuten bei 40°C wird das Haar mit Wasser gespült, mit einem handelsüblichen Shampoo gewaschen und getrocknet. Die Färbeergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

DE 101 41 722 A 1

Tabelle 6

Haarfärbemittel

Beispiel Nr.	115	116	117	118	119	120
Farbstoffe	(Farbstoffmenge in Gramm)					
K1	0,60	1,30	1,15	0,15	0,15	0,15
E8	1,50					
E11	0,10					
E13		1,60				0,70
E14				0,10	0,10	
E15			1,80	0,70	0,70	
K12	0,50					
K14	0,10					
K18	0,05					
K19	0,10					
K23			0,05	0,10	0,10	0,10
K24	0,15					
K31	0,90	1,10	1,10	0,40	0,40	0,40
K34	0,10					
D2				0,10	0,10	0,10
D3				0,05	0,05	0,05
Färbeergebnis	schwarz	schwarz	schwarz	braun	braun	braun

Tabelle 6 (Fortsetzung)

5 10 15 20 25 30 35 40	Beispiel Nr.	121	122	123	124	125	126
	Farbstoffe	(Farbstoffmenge in Gramm)					
	K2	0,60	1,30	1,15	0,15	0,15	0,15
	E8	1,50					
	E11	0,10					
	E13		1,60				0,70
	E14				0,10	0,10	
	E15			1,80	0,70	0,70	
	K12	0,50					
	K14	0,10					
	K18	0,05					
	K23			0,05	0,10	0,10	0,10
	K24	0,15					
	K31	0,90	1,10	1,10	0,40	0,40	0,40
	K34	0,10					
	D2				0,10	0,10	0,10
	D3				0,05	0,05	0,05
	Färbeergebnis	schwarz	schwarz	schwarz	braun	braun	braun

Tabelle 6 (Fortsetzung)

Beispiel Nr. Farbstoffe	127	128	129	130	131	132
	(Farbstoffmenge in Gramm)					
K3	0,60	1,30	1,15	0,15	0,15	0,15
E8	1,50					
E11	0,10					
E13		1,60				0,70
E14				0,10	0,10	
E15			1,80	0,70	0,70	
K12	0,50					
K14	0,10					
K18	0,05					
K23			0,05	0,10	0,10	0,10
K24	0,15					
K31	0,90	1,10	1,10	0,40	0,40	0,40
K34	0,10					
D2				0,10	0,10	0,10
D3				0,05	0,05	0,05
Färbeergebnis	schwarz	schwarz	schwarz	braun	braun	braun

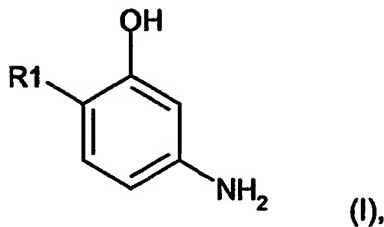
Tabelle 6 (Fortsetzung)

Beispiel Nr.	133	134	135	136	137	138
Farbstoffe	(Farbstoffmenge in Gramm)					
K4	0,60	1,30	1,15	0,15	0,15	0,15
E8	1,50					
E11	0,10					
E13		1,60				0,70
E14				0,10	0,10	
E15			1,80	0,70	0,70	
K12	0,50					
K14	0,10					
K18	0,05					
K23			0,05	0,10	0,10	0,10
K24	0,15					
K31	0,90	1,10	1,10	0,40	0,40	0,40
K34	0,10					
D2				0,10	0,10	0,10
D3				0,05	0,05	0,05
Färbeergebnis	schwarz	schwarz	schwarz	braun	braun	braun

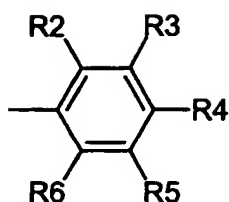
[0045] Alle in der vorliegenden Anmeldung enthaltenen Prozentangaben stellen soweit nicht anders angegeben Gewichtsprozent dar.

Patentansprüche

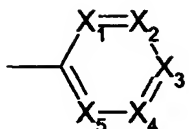
1. Mittel zur Färbung von Keratinfasern auf der Basis einer Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens ein 3-Aminophenol-Derivat der Formel (I) oder dessen physiologisch verträgliches, wasserlösliches Salz enthält,



worin
R1 gleich einem Rest der Formel (II) oder (III) ist,



(II)



(III)

wobei R2, R3, R4, R5 und R6 unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogenatom, eine Cyanogruppe, eine Hydroxygruppe, eine C₁-C₄-Alkoxygruppe, eine Phenoxygruppe, eine C₁-C₄-Hydroxyalkoxygruppe, eine C₁-C₅-Alkylgruppe, eine Phenylgruppe, eine C₁-C₄-Alkylthioethergruppe, eine Mercaptogruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe, eine C₁-C₄-Alkylaminogruppe, eine Hydroxy(C₂-C₄)alkylaminogruppe, eine Di(C₁-C₄)alkylaminogruppe, eine Di(hydroxy(C₂-C₄)alkyl)-aminogruppe, eine (Dihydroxy(C₃-C₄)alkyl)-aminogruppe, eine (Hydroxy(C₂-C₄)alkyl)-C₁-C₄-alkylaminogruppe, eine Trifluormethangruppe, eine -C(O)H-Gruppe, eine -C(O)CH₃-Gruppe, eine -C(O)CF₃-Gruppe, eine -Si(CH₃)₃-Gruppe, eine (C₁-C₄)-Hydroxyalkylgruppe, eine (C₂-C₄)-Dihydroxyalkylgruppe, eine (C₁-C₄)-Aminoalkylgruppe, oder eine (C₁-C₄)-Cyanoalkylgruppe darstellen, oder zwei nebeneinanderliegende Reste R2 bis R6 eine -O-CH₂-O-Brücke bilden;

X₁, X₂, X₃, X₄ und X₅ unabhängig voneinander gleich Stickstoff oder einer C-R7-Gruppe, C-R8-Gruppe, C-R9-Gruppe, C-R10-Gruppe oder C-R11-Gruppe sind, unter der Bedingung, dass mindestens einer und höchstens drei der Reste X₁ bis X₅ Stickstoff bedeuten; und

R7, R8, R9, R10 und R11 unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogenatom, eine Cyanogruppe, eine C₁-C₆-Alkylgruppe, eine (C₁-C₄)-Alkylthioethergruppe, eine Mercaptogruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe, eine (C₁-C₄)-Alkylaminogruppe, eine Di(C₁-C₄)alkylaminogruppe, eine Trifluormethangruppe, eine -C(O)H-Gruppe, eine -C(O)CH₃-Gruppe, eine -C(O)CF₃-Gruppe, eine -Si(CH₃)₃-Gruppe, eine -C(O)-NH₂-Gruppe, eine (C₁-C₄)-Hydroxyalkylgruppe oder eine (C₂-C₄)-Dihydroxyalkylgruppe darstellen.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass für die Verbindungen der Formel (I) gilt: (i) R1 ist gleich einem Rest der Formel (II) mit R2 und R6 gleich Wasserstoff oder (ii) R1 ist gleich einem Rest der Formel (III) mit X₁ und X₅ gleich C-R7 und C-R11, wobei R7 und R11 gleich Wasserstoff sind.

3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen der Formel (I) ausgewählt sind aus 4-Amino-3'-methyl-[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-4'-methyl-3'-nitro[1,1'-biphenyl]-2-ol, 4-Amino-[1,1'-biphenyl]-2,4'-diol, 5-Amino-2-(3-pyridinyl)-phenol und 5-Amino-2-(5-pyrimidinyl)-phenol sowie deren physiologisch verträglichen wasserlöslichen Salzen.

4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3 dadurch gekennzeichnet, dass das 3-Aminophenol-Derivat der Formel (I) in einer Menge von 0,005 bis 20 Gewichtsprozent enthalten ist.

5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Entwicklersubstanz ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 1,4-Diamino-benzol, 1,4-Diamino-2-methyl-benzol, 1,4-Diamino-2,6-dimethyl-benzol, 1,4-Diamino-3,5-diethyl-benzol, 1,4-Diamino-2,5-dimethyl-benzol, 1,4-Diamino-2,3-dimethyl-benzol, 2-Chlor-1,4-diaminobenzol, 1,4-Diamino-2-(thiophen-2-yl)benzol, 1,4-Diamino-2-(thiophen-3-yl)benzol, 1,4-Diamino-2-(pyridin-3-yl)benzol, 2,5-Diaminobiphenyl, 1,4-Diamino-2-methoxymethyl-benzol, 1,4-Diamino-2-amino-methylbenzol, 1,4-Diamino-2-hydroxymethyl-benzol, 1,4-Diamino-2-(2-hydroxyethoxy)-benzol, 2-(2-(Acetylamino)ethoxy)-1,4-diamino-benzol, 4-Phenylamino-anilin, 4-Dimethylamino-anilin, 4-Diethylamino-anilin, 4-Dipropylamino-anilin, 4-[Ethyl(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 4-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 4-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-2-methyl-anilin, 4-[(2-Methoxyethyl)amino]-anilin, 4-[(3-Hydroxypropyl)amino]-anilin, 4-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-anilin, 1,4-Diamino-2-(1-hydroxyethyl)-benzol, 1,4-Diamino-2-(2-hydroxyethyl)-benzol, 1,4-Diamino-2-(1-methylethyl)-benzol, 1,3-Bis[(4-aminophenyl)(2-hydroxyethyl)amino]-2-propanol, 1,4-Bis[(4-aminophenyl)amino]-butan, 1,8-Bis(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoctan, 4-Amino-phenol, 4-Amino-3-methyl-phenol, 4-Amino-3-(hydroxymethyl)-phenol, 4-Amino-3-fluor-phenol, 4-Methylamino-phenol, 4-Amino-2-(aminomethyl)-phenol, 4-Amino-2-(hydroxymethyl)-phenol, 4-Amino-2-fluor-phenol, 4-Amino-2-[(2-hydroxyethyl)-amino]methylphenol, 4-Amino-2-methyl-phenol, 4-Amino-2-(methoxymethyl)-phenol, 4-Amino-2-(2-hydroxyethyl)-phenol, 5-Amino-salicylsäure, 2,5-Diaminopyridin, 2,4,5,6-Tetraamino-pyrimidin, 2,5,6-Triamino-4-(1H)-pyrimidin, 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(1-methylethyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-[(4-methylphenyl)methyl]-1H-pyrazol, 1-[(4-Chlorphenyl)methyl]-4,5-diamino-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-methyl-1H-pyrazol, 2-Amino-phenol, 2-Amino-6-methyl-phenol, 2-Amino-5-methyl-phenol und 1,2,4-Trihydroxy-benzol.

6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich zu den Verbindungen der Formel (I) mindestens eine weitere bekannte Kupplersubstanzen enthält, welche ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus N-(3-Dimethylamino-phenyl)-harnstoff, 2,6-Diamino-pyridin, 2-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-anisol, 2,4-Diamino-1-fluor-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-methoxy-5-methylbenzol, 2,4-Diamino-1-ethoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-5-methyl-benzol, 2,4-D1[(2-hydroxyethyl)amino]-1,5-dimethoxy-benzol, 2,3-Diamino-6-methoxy-pyridin, 3-Amino-6-methoxy-2-(methylamino)-pyridin, 2,6-Diamino-3,5-dimethoxy-pyridin, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-pyridin, 1,3-Diamino-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-benzol, 1,3-Diamino-4-(2,3-dihydroxypropoxy)-benzol, 1,3-Diamino-4-(3-hydroxypropoxy)-benzol, 1,3-Diamino-4-(2-methoxyethoxy)-benzol, 2,4-Diamino-1,5-di(2-hydroxyethoxy)-benzol, 1-(2-Aminoethoxy)-2,4-diaminobenzol, 2-Amino-1-(2-hydroxyethoxy)-4-methylamino-benzol, 2,4-Diaminophenoxy-essigsäure, 3-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 4-Amino-2-di[(2-hydroxyethyl)amino]-1-ethoxy-benzol, 5-Methyl-2-(1-methylethyl)-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-anilin, 3-[(2-Aminoethyl)amino]-anilin, 1,3-Di(2,4-diaminophenoxy)-propan, Di(2,4-diaminophenoxy)-methan, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxy-benzol, 2,6-Bis(2-hydroxyethyl)amino-toluol, 4-Hydroxy-

indol, 3-Dimethylaminophenol, 3-Diethylamino-phenol, 5-Amino-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-fluor-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-ethoxy-2-methyl-phenol, 3-Amino-2,4-dichlor-phenol, 5-Amino-2,4-dichlorphenol, 3-Amino-2-methyl-phenol, 3-Amino-2-chlor-6-methyl-phenol, 3-Amino-phenol, 2-[(3-Hydroxyphenyl)-amino]-acetamid, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-4-methoxy-2-methyl-phenol, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-phenol, 3-[(2-Methoxyethyl)-amino]-phenol, 5-Amino-2-ethyl-phenol, 5-Amino-2-methoxy-phenol, 2-(4-Amino-2-hydroxyphenoxy)-ethanol, 5-[(3-Hydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2,3-Dihydroxypropyl)-amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-phenol, 2-Amino-3-hydroxy-pyridin, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 5-Amino-4-chlor-2-methyl-phenol, 1-Naphthol, 2-Methyl-1-naphthol, 1,5-Dihydroxy-naphthalin, 1,7-Dihydroxy-naphthalin, 2,3-Dihydroxy-naphthalin, 2,7-Dihydroxynaphthalin, 2-Methyl-1-naphthol-acetat, 1,3-Dihydroxybenzol, 1-Chlor-2,4-dihydroxybenzol, 2-Chlor-1,3-dihydroxy-benzol, 1,2-Dichlor-3,5-dihydroxy-4-methyl-benzol, 1,5-Dichlor-2,4-dihydroxybenzol, 1,3-Dihydroxy-2-methyl-benzol, 3,4-Methylenedioxy-phenol, 3,4-Methylenedioxy-anilin, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-1,3-benzodioxol, 6-Brom-1-hydroxy-3,4-methylenedioxy-benzol, 3,4-Diamino-benzoesäure, 3,4-Dihydro-6-hydroxy-1,4(2H)-benzoxazin, 6-Amino-3,4-dihydro-1,4(2H)-benzoxazin, 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon, 5,6-Dihydroxy-indol, 5,6-Dihydroxy-indolin, 5-Hydroxy-indol, 6-Hydroxy-indol, 7-Hydroxy-indol und 2,3-Indolindion.

7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Entwicklersubstanzen und Kuppler-substanzen, bezogen auf die Gesamtmenge des Färbemittels, jeweils in einer Gesamtmenge von 0,005 bis 20 Gewichtsprozent enthalten sind.

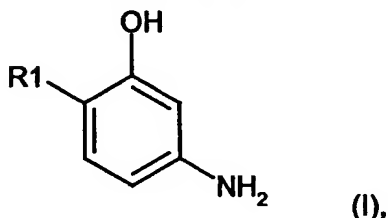
8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich mindestens einen direkt-ziehenden Farbstoff enthält.

9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es einen pH-Wert von 6,5 bis 11,5 aufweist.

10. Gebrauchsfertiges Mittel zur oxidativen Färbung von Keratinfasern, welche in einem zum Färben geeigneten Medium mindestens eine Entwicklersubstanz und mindestens eine Kupplersubstanz sowie mindestens ein Oxidationsmittel enthält, dadurch gekennzeichnet, dass es als Kupplersubstanz mindestens ein 3-Aminophenol-Derivat der Formel (I) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 enthält.

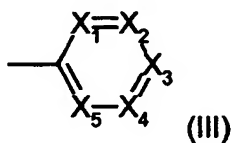
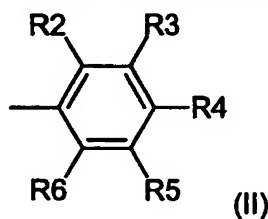
11. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Haarfärbemittel ist.

12. 3-Aminophenol-Derivat der Formel (I) oder dessen physiologisch verträgliches, wasserlösliches Salz enthält,



worin

R1 gleich einem Rest der Formel (II) oder (III) ist,



wobei R2, R3, R4, R5 und R6 unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogenatom, eine Cyanogruppe, eine Hydroxygruppe, eine C₁-C₄-Alkoxygruppe, eine Phenoxygruppe, eine C₁-C₄-Hydroxyalkoxygruppe, eine C₁-C₅-Alkylgruppe, eine Phenylgruppe, eine C₁-C₄-Alkylthioethergruppe, eine Mercaptogruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe, eine C₁-C₄-Alkylaminogruppe, eine Hydroxy(C₂-C₄)alkylaminogruppe, eine Di(C₁-C₄)alkylaminogruppe, eine Di(hydroxy(C₂-C₄)alkyl)-aminogruppe, eine (Dihydroxy(C₃-C₄)alkyl)-aminogruppe, eine (Hydroxy(C₂-C₄)alkyl)-C₁-C₄-alkylaminogruppe, eine Trifluormethangruppe, eine -C(O)H-Gruppe, eine -C(O)CH₃-Gruppe, eine -C(O)CF₃-Gruppe, eine -Si(CH₃)₃-Gruppe, eine (C₁-C₄)-Hydroxyalkylgruppe, eine (C₂-C₄)-Dihydroxyalkylgruppe, eine (C₁-C₄)-Aminoalkylgruppe, oder eine (C₁-C₄)-Cyanoalkylgruppe darstellen, oder zwei nebeneinanderliegende Reste R2 bis R6 eine -O-CH₂-O-Brücke bilden; X₁, X₂, X₃, X₄ und X₅ unabhängig voneinander gleich Stickstoff oder einer C-R7-Gruppe, C-R8-Gruppe, C-R9-Gruppe, C-R10-Gruppe oder C-R11-Gruppe sind, unter der Bedingung, dass mindestens einer und höchstens drei der Reste X₁ bis X₅ Stickstoff bedeuten; und R7, R8, R9, R10 und R11 unabhängig voneinander Wasserstoff, ein Halogenatom, eine Cyanogruppe, eine C₁-C₆-Alkylgruppe, eine (C₁-C₄)-Alkylthioethergruppe, eine Mercaptogruppe, eine Nitrogruppe, eine Aminogruppe, eine (C₁-C₆)-Alkylaminogruppe, eine Di(C₁-C₄)alkylaminogruppe, eine Trifluormethangruppe, eine -C(O)H-Gruppe, eine -C(O)CH₃-Gruppe, eine -C(O)CF₃-Gruppe, eine -Si(CH₃)₃-Gruppe, eine -C(O)-NH₂-Gruppe, eine (C₁-C₄)-Hydroxyalkylgruppe oder eine (C₂-C₄)-Dihydroxyalkylgruppe darstellen; unter der Bedingung, dass (i) R1 kein 2-Pyridylrest ist und (ii) R1 kein 2-Hydroxy-4-amino-phenylrest ist.